

УДК 546.65

УСПЕХИ ХИМИИ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Бочкарев Л. Н.

Обобщены результаты исследований в области синтеза, строения и реакционной способности металлорганических соединений редкоземельных элементов. Приведены данные по их применению на практике.

Библиография — 235 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1362
II. Гидриды	1363
III. Соединения с σ -связью лантанид — углерод	1365
IV. π -Комплексы органолантанидов	1369
V. Соединения со связью Ln — Э	1374
VI. Прочие соединения	1380
VII. Применение органолантанидов	1381

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия металлорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) стала интенсивно развиваться после того, как в общих чертах проявились закономерности образования органических производных d -элементов. В последнее десятилетие в связи с поиском новых высокоэффективных стереоспецифичных и региоселективных катализаторов все большее число исследователей стало обращать внимание на эту малонизученную область. Начиная с 1975 г. активное участие в разработке методов синтеза новых типов металлорганических соединений лантанидов и исследовании их свойств приняли советские химики [1, 2], хотя физико-химические исследования известных циклопентадиенильных комплексов в нашей стране проводились и ранее [3, 4].

Первыми выделенными и надежно охарактеризованными металлорганическими соединениями РЗЭ были циклопентадиенильные комплексы, полученные в середине 50-х годов [5, 6]. Этот тип соединений долго оставался единственным для лантанидов. Однако к настоящему времени синтезированы практически все классы органических производных лантанидов (Ln), известные для переходных металлов, включая гидриды, карбонилы, σ -алкильные и σ -арильные соединения, карбонильные производные, диенильные, аллильные, инденильные, циклооктатетраенильные и другие комплексы. Синтезированы металлорганические производные, содержащие связь Ln—Э, где Э — азот, фосфор, кислород, сера, селен, ртуть, бор, германий, олово, а также комплексы, в которых содержится лантанид в сочетании с молибденом, вольфрамом, кобальтом, марганцем, рением. Получены углеродсодержащие кластеры с непосредственной связью Ln—Ln. Остаются неизвестными, по-видимому, лишь ареновые комплексы лантанидов.

При исследовании свойств металлорганических соединений редкоземельных элементов была обнаружена их высокая каталитическая активность в реакциях полимеризации олефинов и особенно диенов. В последние годы открыты процессы, в которых органолантаниды играют роль активаторов водорода, окиси и двуокиси углерода. Все это свидетельствует о больших потенциальных возможностях производных f -элементов в области катализа.

Главным отличительным фактором, обуславливающим каталитическую активность и другие специфические свойства рассматриваемых

соединений, является наличие полностью или частично заполненного 4f-подуровня у атомов лантанидов. Подробное обсуждение особенностей электронного строения комплексов лантанидов и их спектральных характеристик приведено в обзоре [7] и цитируемых в нем работах. Здесь мы отметим лишь основные характеристики, определяющие поведение свободных лантанидов и их органических соединений в химических реакциях.

Все 15 элементов, следующих в таблице Менделеева за барием, являются электроположительными металлами. Их нормальные электродные потенциалы ($+2,522 \div 2,255$ В) близки к потенциалам щелочных металлов. В соответствии с этим органические комплексы лантанидов имеют, как правило, ионную природу и проявляют ярко выраженные свойства льюисовских кислот. Наиболее характерная степень окисления — Ln^{3+} . Лишь три элемента — Sm, Eu и Yb образуют устойчивые двухвалентные производные, хотя состояние Ln^{2+} известно для всех лантанидов [7, 8]. Металлорганические соединения с четырехвалентным металлом Ln^{4+} известны только для церия. Характерная для лантанидов значительная величина ионного радиуса (0,848–1,061 Å) обуславливает высокие координационные числа (до 12). Наиболее распространены соединения с восьмикординированным атомом редкоземельного элемента.

Металлорганическим соединениям лантанидов посвящен ряд обзоров [7, 9–17], сборник [8] и глава одной из книг серии «Методы элементорганической химии» [18]. Однако информация в этой области нарастает так быстро, что уже сейчас вновь ощущается необходимость в систематизации и обобщенном рассмотрении накопленного материала. В настоящем обзоре мы предприняли попытку по возможности полно рассмотреть достижения химии органических производных РЗЭ в области синтеза и реакционной способности, включая каталитические процессы, за последние 5–7 лет (до 1984 г. и отдельные более поздние работы). Кроме того, приведены данные по синтезу и свойствам фталоцианидных комплексов и алкоголятов лантанидов. С целью построения целостной картины современной металлорганической химии лантанидов в обзор включен ряд более ранних работ, а также некоторые данные по соединениям скандия и иттрия.

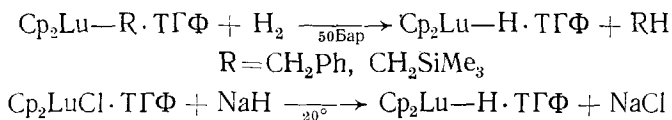
II. ГИДРИДЫ

Гидриды лантанидов состава LnH_2 и LnH_3 легко образуются при насыщении свободных металлов водородом при комнатной температуре [19]. Обычно они выделяются в виде порошков, однако при повышенной температуре удается получить кристаллические образцы. Нагревание гидридов приводит к их разложению на исходные элементы. При этом температура разложения сильно зависит от металла: наименее устойчив CeH_3 (т. разл. 157°), наиболее стабилен LuH_3 (т. разл. 416°). Все гидриды, за исключением ScH_2 , на воздухе быстро окисляются. Вода с заметной скоростью разрушает тригидриды LnH_3 ; дигидриды LnH_2 гидролитически более устойчивы.

Нестабильные гидриды переменного состава LnM_xH_y образуются при насыщении водородом сплавов РЗЭ с различными металлами (Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni и др.) [19]. Боргидриды $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ и крайне неустойчивые алумогидриды $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$ получают в реакциях солей LnX_3 с $\text{MM}'\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Li, Na}$; $\text{M}'=\text{B, Al}$) [20, 21].

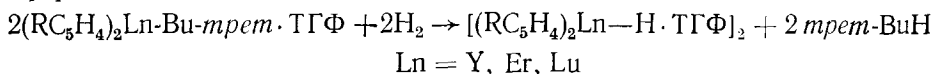
Первое сообщение о синтезе металлорганических комплексов, содержащих связь $\text{Ln}-\text{H}$, появилось в 1974 г. [22]. В нем указывалось, что Cr_3CeCl и Cr_2CeCl_2 ($\text{Cr}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) при взаимодействии с гидридом натрия в кипящем ТГФ дают соответственно Cr_3CeH и Cr_2CeH_2 . Строение этих продуктов подтверждалось данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (к колебаниям связи $\text{Ce}-\text{H}$ отнесены полосы в области 2040 см^{-1}).

Гидрид лютеция $\text{Cp}_2\text{LuH} \cdot \text{TГФ}$ получен двумя способами [23]:



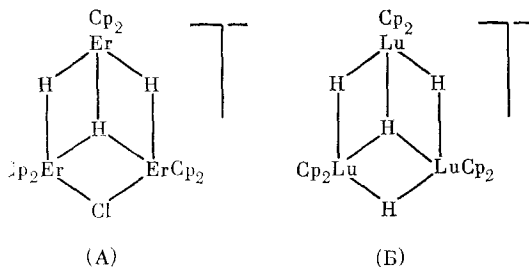
В [23] указано, что $\nu(\text{Lu}-\text{H})$ и $\nu(\text{Lu}-\text{D})$ в ИК-спектрах продукта и его дейтероаналога имеют значения $770, 720 \text{ см}^{-1}$ и $540, 510 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Строение гидрида, кроме элементного анализа, подтверждено реакцией с Me_3SiCl , которая дала триметилсилан и Cp_2LuCl .

Применение *трет*-бутильных производных при получении гидридов гидрогенолизом σ -связи $\text{Ln}-\text{R}$ позволило проводить реакцию при атмосферном давлении [24, 25]:



Аналогично синтезированы дейтеропроизводные. К колебаниям $\text{Ln}-\text{H}$ и $\text{Ln}-\text{D}$ в полученных соединениях отнесены полосы в области $1350-1240$ и $975-900 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Рентгеноструктурный анализ иттриевого $[(\text{Me}_5\text{C}_4)_2\text{YH} \cdot \text{TГФ}]_2$ и самариевого $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SmH}]_2$ димеров подтвердил наличие мостиковых атомов водорода, хотя их координаты не были точно установлены. Различия в свойствах (ИК-, ПМР-спектры, растворимость) между синтезированным ими лютециевым комплексом и гидридом, описанным в сообщении [23], привели авторов работ [24, 25] к заключению, что последний имеет иное строение.

Димерные гидриды $(\text{Cp}_2\text{LnH} \cdot \text{TГФ})_2$ образуются также при термическом разложении тех же *трет*-бутильных комплексов, протекающем при $20-75^\circ$ по схеме β -гидридного распада [24]. Интересно, что термолиз в присутствии незначительного количества LiCl приводит к образованию иных продуктов. Эрбиевый комплекс дал продукт состава $\{[\text{Cp}_2\text{ErH}]_3\text{Cl}\} \{\text{Li} \cdot (\text{TГФ})_4\}$, содержащий, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), трехъядерный анион (А):

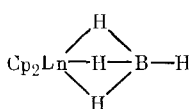


Аналогичный анион (Б), свободный от хлора, получен при термолизе $\text{Cp}_2\text{Lu}-\text{Bu}-\text{трет} \cdot \text{TГФ}$ [24]. Гидридная полоса в ИК-спектрах анионов (А) и (Б) обнаруживается в области 1200 см^{-1} .

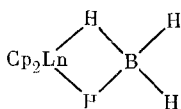
Образование гидрида двухвалентного иттербия $\text{BuC}\equiv\text{CYbH}$ предполагается на начальной стадии реакции атомов Yb , соконденсированных при 77 К с 1-гексином [26]. Этот сложный многостадийный процесс приводит в конечном счете к олигомеру $[(\text{BuC}\equiv\text{C})_3\text{Yb}_2\text{H}]_n$. Самарий в тех же условиях дает продукт, для которого предлагается формула $[(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{SmH}]_n$.

Химические свойства гидридов редкоземельных элементов подобны свойствам органогидридов электроположительных переходных металлов. Они гидролизуются водой и D_2O , давая соответственно H_2 или HD , и легко обменивают водород на атом галогена при взаимодействии с RX ($\text{R}=\text{CCl}_3, \text{Me}, \text{Me}_3\text{Si}$). Гидриды иттрия $[(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{YH} \cdot \text{TГФ}]_2$ присоединяют два эквивалента *трет*-бутилизотиоцианида, давая (по данным РСА) димеры $\{(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Y}[\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{Bu}-\text{трет}]\}_2$ с мостиковыми формидонльными группировками [27].

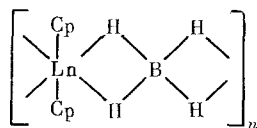
Исследование методами колебательной спектроскопии комплексов $\text{Cp}_2\text{LnBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$), синтезированных взаимодействием Cp_2LnCl с натрийборгидридом, позволило предположить [28], что при $\text{Ln} = \text{Sm}$ анион является тридентатным лигандом (В). При меньшем размере катиона Ln^{3+} (например, при $\text{Ln} = \text{Yb}$) образуется комплекс с бидентатной борогидридной группой (Г), а удаление координационного ТГФ нагреванием в вакууме приводит к образованию полимерных структур (Д):



(В)

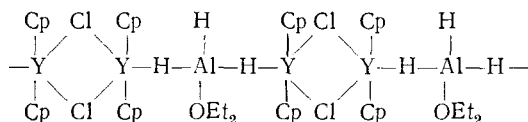


(Г)



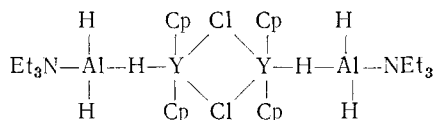
(Д)

Комплекс состава $(\text{Cp}_2\text{YCl})_2\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ получен в реакции AlH_3 с хлоридом дициклопентадиениллитрия [29]. Его рентгеноструктурное исследование показало, что в группе AlH_3 два из трех атомов H участвуют в образовании межмолекулярных мостиков $\text{Y}-\text{H}-\text{Al}$. Это приводит к формированию олигомерных цепочек, содержащих звенья димера $(\text{Cp}_2\text{YCl})_2$:



Существенный вклад в устойчивость комплекса, очевидно, вносят образующиеся вторичные связи $\text{Cl} \dots \text{Al}$.

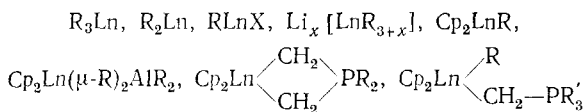
Как показали те же авторы в работе [30], при замене в этом комплексе эфира на более основной триэтиламин мостиковым становится лишь один из трех водородных атомов в AlH_3 . В результате продуктом реакции $[\text{Cp}_2\text{YCl}]_2$ с $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ является не полимер, а димер следующего строения:



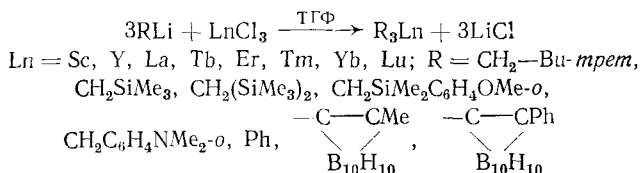
Взаимодействие алюмогидрида лития с Cp_2YCl дает гидрид $(\text{Cp}_2\text{YH})_2(\text{AlH}_3)_2$, содержащий мостиковые атомы водорода [31].

III. СОЕДИНЕНИЯ С σ -СВЯЗЬЮ ЛАНТАНИД — УГЛЕРОД

Известны следующие основные типы соединений РЗЭ, содержащих σ -связанные органические лиганды:



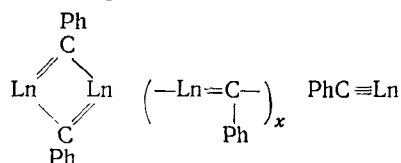
Общим и наиболее удобным методом синтеза комплексов ряда R_3Ln являются реакции алкил- или ариллития с треххлористым лантанидом [32–39]:



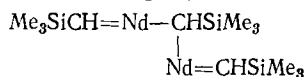
В большинстве случаев продукты содержат координационно-связанный

растворитель ($R_3Ln \cdot 2TGF$). Отмечалось образование $Me_3La \cdot TGF$ [32], однако соединение не выделялось в индивидуальном состоянии.

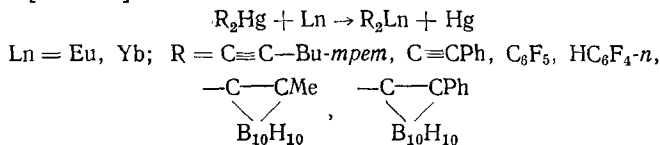
Все комплексы R_3Ln быстро разрушаются при контакте с кислородом и влагой. Их термическая устойчивость определяется характером заместителя R. Алкильные производные разлагаются в интервале температур 50–100°. Еще менее стабильны соединения с $R=CH_2SiMe_3$, медленно распадающиеся при комнатной температуре [37]. Распад соединения $(Me_3SiCH_2)_3Er \cdot (TGF)_2$ приводит к выделению Me_3Si и образованию полимерного комплекса $[(Me_3SiCH)(Me_3SiCH_2)Er]_x$. Аналогичные результаты были получены при исследовании реакций YCl_3 и $NdCl_3$ с алкиллитиевыми реагентами $LiCH_2Ph$, $LiCH_2C(Me)_2Ph$, $LiCH_2SiMe_3$ [40–43]. В случае бензиллития на начальной стадии предполагается образование комплексов $(PhCH_2)_3Ln$, которые претерпевают быстрый распад с выделением толуола и образованием соединений состава $PhCLn$. По мнению авторов этих работ, продукты могут иметь строение карбеновых или карбиновых металлокомплексов:



Для продукта реакции $NdCl_3$ с $LiCH_2SiMe_3$ предложено строение димера с мостиковой группой $CHSiMe_3$ [42]:



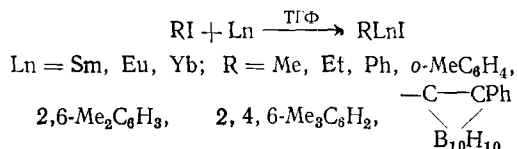
Производные двухвалентных РЗЭ вида R_2Ln известны для европия и иттербия. Большинство из них получено реакцией окислительно-восстановительного переметаллирования между R_2Hg и металлическим лантанидом [44–49]:



Ацетилениды $(RC\equiv C)_2Ln$ могут быть синтезированы, кроме того, непосредственным взаимодействием замещенного ацетилена $RC\equiv CH$ с металлическим РЗЭ в жидком аммиаке [50] или реакцией фенилацетилена с R_2Yb ($R=C_6F_5$, $C\equiv C-Bu\text{-}трет$) [49].

Фенилэтинильные и карборанильные комплексы разлагаются при нагревании выше 200°. Полифторфенильные производные менее устойчивы и разлагаются с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Судя по условиям протекания и продуктам реакций R_2Yb ($R=C_6F_5$, $n\text{-}HC_6F_4$, $C\equiv CPh$) с альдегидами, кетонами [51], Ph_3SnCl , $HgCl_2$, I_2 , C_6F_5COOH и некоторыми комплексами никеля, родия и платины [52], реакционная способность R_2Ln подобна реакционной способности Li- и Mg-органических соединений.

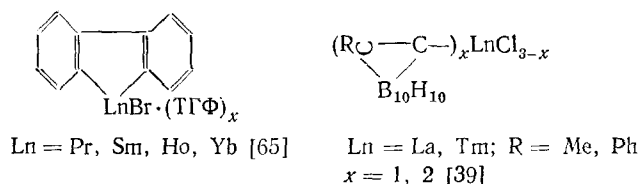
Весьма характерны для лантанидов легко протекающие реакции с алкил- или арилиодидами. В большинстве случаев при этом образуется трудноразделимая смесь R_3Ln , R_2LnI , $RLnI_2$ и LnI_3 . Однако Sm, Eu и Yb в этих условиях дают соединения состава $RLnI$, по свойствам близкие реактивам Гриньяра [53, 54]:



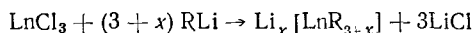
Карборанильные производные $\text{PhC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{LnI}$ (где $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) получены, кроме того, реакцией фенилкарбораниллития с LnI_2 [54].

Соединения RLnI во многом подобны магнийорганическим соединениям, но в их реакционной способности обнаружены существенные отличия, в частности, при взаимодействии с карбонильными соединениями [55–58] и ненасыщенными углеводородами [59, 60].

В работе [57] отмечается, что $\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ и Dy реагируют с иодэтаном, давая окрашенные растворы, содержащие комплексы EtLnI , однако доказательств их строения не приводится. Напротив, при изучении реакций $\text{Ph}_3\text{CCl}, \text{PhCH}_2\text{Cl}, \text{PhBr}$ с металлическими $\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ и Ho установлено [61–63], что эти реакции ведут к образованию соединений трехвалентных лантанидов RLnX_2 . Последние медленно разлагаются при комнатной температуре, давая более сложные органолантаниды и продукты превращения радикалов R^\cdot . Комплекс лантана $\text{Ph}_3\text{CLaCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ получен реакцией трифенилметиллития с $\text{LaCl}_3 \cdot \text{L}$ [64]. Взаимодействие 2,2'-дилитийбифенила и карбораниллития с $\text{Ln}(\text{Hal})_3$ также ведет к образованию соответствующих производных смешанного типа:



В тех случаях, когда в приведенных выше реакциях RLi с $\text{Ln}(\text{Hal})_3$ мольное отношение реагентов превышает 3, продуктами являются биметаллические комплексы *ate*-типа:



Фенильные производные $\text{Li}[\text{LnPh}_4]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) выделены в свободном от растворителя виде [32]. Все остальные комплексы содержат донорные лиганды (ТГФ, тетраметилэтилендиамин (ТМЭД), эфир): $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{LnR}_4]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}; \text{R}=2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, *трет*- Bu , CH_2SiMe_3) [38, 66, 67], $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{LnClR}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}; \text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) [38], $[\text{Li}(\text{TМЭД})_2][\text{LnR}_4]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}; \text{R}=\text{трет}$ - Bu , CH_2SiMe_3) [36, 68], $[\text{Li}(\text{TМЭД})_3][\text{LnMe}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La-Lu}$) [68, 69].

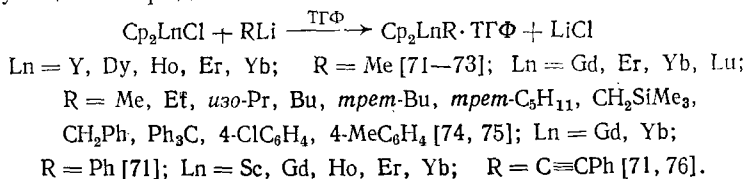
Биметаллические соединения с объемистыми карборанильными заместителями $(\text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3\text{Yb} \cdot \text{TГФ} \cdot \text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Li} \cdot (\text{TГФ})_2$ и $\text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{YbCl}_2 \cdot \text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Li} \cdot 2\text{TГФ}$ [39], по-видимому, тоже имеют строение *ate*-комплексов.

Алкильные комплексы $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{Ln}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bu-трет})_4]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Lu}$) образуются при вытеснении *изо*-бутана из $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{Ln}(\text{трет-Bu})_4]$ *трет*-бутилацетиленом [70].

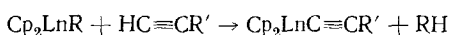
Рентгеноструктурное исследование $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{Lu}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ [66] и $[\text{Li}(\text{TГФ})_4][\text{Yb}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3\text{Cl}]$ [38] показало, что атомы PЗЭ в этих соединениях имеют тетраэдрическую координацию, а в $[\text{Li}(\text{TМЭД})_3][\text{LnMe}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}$) [68] — октаэдрическую.

Все биметаллические комплексы быстро разрушаются на воздухе, но достаточно устойчивы (за исключением эфирата $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4] \cdot [\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ в инертной атмосфере или в вакууме.

Большую группу соединений, содержащих разнообразные σ -связанные лиганды, образуют циклопентадиенильные производные типа Cp_2LnR . Для их синтеза наиболее часто используют реакцию RLi с соответствующим хлоридом.

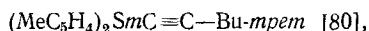
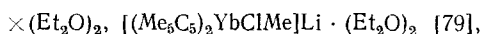
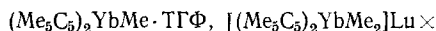
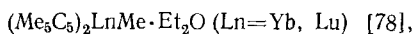


Этильные производные, кроме того, получают замещением метильной группы в Cp_2LnMe [70] или одной Cp -группы в Cp_3Ln [77] ацетиленами:



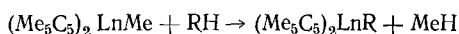
$\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\eta^5\text{-Cp}$, $\text{R}' = \text{Bu}$, C_6H_{11} , Ph , ферроценил.

С использованием тех же реакций синтезированы комплексы с метилциклопентадиенильными кольцами:



В зависимости от характера R и способа выделения, комплексы могут содержать растворитель или быть несольватированными. Заместители R в большинстве из комплексов являются мостиковыми, что обуславливает димерную форму этих соединений. В случае объемистых заместителей, как показал РСА комплексов $\text{Cp}_2\text{Ln}-\text{Bu}-\text{трет}\cdot\text{TГФ}$ [82], $\text{Cp}_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3\cdot\text{TГФ}$ и $\text{Cp}_2\text{LuC}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ [74], соединения мономерны.

При исследовании реакционной способности этих комплексов на примере $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{LnMe}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$) недавно было найдено [83, 84], что метильная группа, связанная с металлом, легко вытесняется не только ацетиленами, но и углеводородами, не содержащими активированных $\text{C}-\text{H}$ -связей:



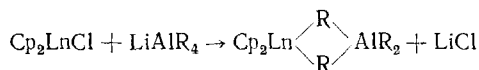
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

Производное двухвалентного лантанида $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm}$ при взаимодействии с дифенилацетиленом дает продукт присоединения $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm}(\text{Ph})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ [25].

σ -Комплексы с Ln^{2+} известны для церия: Cp_3CeR , $(\text{Ind})_2\text{CeR}_2$ (Ind — инденил; $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{COPh}$) [85].

В последнее время по реакции RLi с хлоридом $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{LuCl}\cdot\text{TГФ}$ получены первые циклооктатетраенильные комплексы с σ -присоединенными лигандами $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\cdot(\text{TГФ})_2$ и $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot o)\cdot\text{TГФ}$ [86].

Биметаллические производные лантанидов $\text{Cp}_2\text{Ln} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{AlR}_2 \end{array}$ с мостиковыми алкильными группами образуются при взаимодействии циклопентадиенильных хлоридов РЗЭ с тетраалкилалюминатом лития [72, 87, 88]:



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

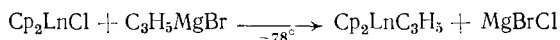
Наличие мостиковых алкильных групп подтверждено рентгеноструктурным анализом соединения иттербия $\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ [88].

Цвиттер-ионные комплексы лантанидов $\text{Ln} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{PR}_2 \right]_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$; $\text{R}=\text{Me}$, *трет*- Bu) [89, 90], $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\text{PPh}_3$ [90], $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{R})\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ($\text{R}=\text{трет}\text{-Bu}$, CH_2SiMe_3), $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Bu}\text{-трет})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3$ [91] получены реакциями илидов CH_2PR_3 с хлорпроизводными РЗЭ LnCl_3 и Cp_2LnCl .

IV. π -КОМПЛЕКСЫ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

1. Комплексы с алкенами и алкинами

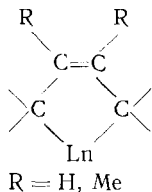
Подобно соединениям *d*-металлов, производные лантанидов способны образовывать устойчивые π -комплексы с алкенами и алкинами. Аллильные производные самария, гольмия и эрбия получены через реактив Гриньяра [92]:



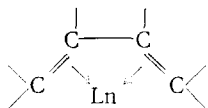
Тем же методом ранее был синтезирован скандиевый комплекс $\text{Cp}_2\text{ScC}_3\text{H}_5$ [76].

Аллильные комплексы — легко окисляющиеся и гидролизующиеся вещества. Их ИК-спектры содержат полосу поглощения с частотой 1533 см^{-1} , характерную для делокализованной C—C-связи в аллильном фрагменте.

При соконденсации паров лантанида и 1,3-бутадиена или 2,3-диметил-1,3-бутадиена при -196° получены твердые разлагающиеся на воздухе вещества состава $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ и $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Er}$) [93]. Их строение точно не установлено. Судя по продуктам гидролиза, основным из которых является 2-бутен, соединения содержат диалкильные группы:



Однако в таком случае следует допустить, что металл в комплексах имеет степень окисления +4 для LnR_2 и +6 для LnR_3 , а это представляется мало вероятным. В качестве альтернативы авторы предлагают π -диенильную группировку с формально нуль-валентным металлом:



По-видимому, аналогичные по природе комплексы образуются при соконденсации паров редкоземельных металлов с дизамещенными ацетиленами $\text{RC}\equiv\text{CR}$ [94]. Высокий молекулярный вес комплексов свидетельствует об их олигомерном строении.

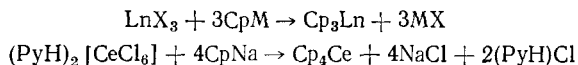
Более определенные структурные данные получены для 2,4-диметилпентадиенильного комплекса неодима $(\text{C}_7\text{H}_{11})_3\text{Nd}$, синтезированного по реакции NdCl_3 с 2,4-диметилпентадиенильным анионом [95]. По данным РСА, атом Nd окружен тремя диенильными группами. Атомы пентадиенильной цепочки имеют расположение, близкое к планарному. При этом длины связей $\text{Nd}-\text{C}^{1(5)}$ ($2,801(9)\text{ \AA}$) и $\text{Nd}-\text{C}^3$ ($2,749(10)\text{ \AA}$) укорочены по сравнению с длинами связей $\text{Nd}-\text{C}^{2(4)}$ ($2,855(8)\text{ \AA}$), что отражает различие величин зарядовой плотности на атомах C в разных положениях и свидетельствует о существенно ионной природе связи металл — углерод.

2. Циклопентадиенильные производные

Соединения с циклопентадиенильными заместителями относятся к числу наиболее изученных органических производных редкоземельных металлов. В настоящее время известны следующие основные типы комплексов: $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb})$; $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu})$; Cp_4Ce , Cp_3CeX и Cp_2CeX_2 ; Cp_2LnX , CpLnX_2 , $(\text{Cp}_2\text{LnX}_2)\text{M}$, Cp_2LnR и $(\text{Cp}_2\text{LnR}_2)\text{M}$ ($\text{Ln} =$

=La—Lu, M=Li, Al). Последние две группы содержат σ -связь Ln—C и рассмотрены выше в гл. III.

Наиболее общим методом синтеза циклопентадиенильных соединений, включая Cr_4Ce , является взаимодействие циклопентадиенидов щелочных металлов или магния с солями LnX_3 [96—98]:

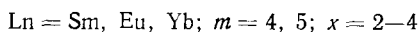
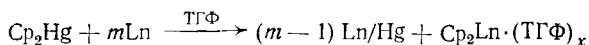


Следует, однако, отметить, что в работе [99] опровергается возможность получения Cr_4Ce по приведенной выше реакции и показано, что этот путь ведет к Cr_3Ce . Подвергаются также сомнению работы по синтезу Cr_3CeX , флуоренильных и циклогептатриенильных производных Ce(IV) [99].

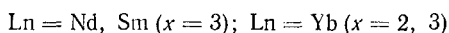
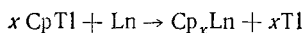
Трициклопентадиенилпрометий получен при использовании Cr_2Ve в качестве донора Cr-групп [100]. Продукты, как правило, содержат молекулы координационно связанного с атомом лантанида донорного растворителя, в среде которого проводятся эти реакции. Свободные от растворителя комплексы получают при возгонке продуктов или при осторожном их нагревании в вакууме ($\text{Ln}=\text{Eu}$) [101], а также при проведении синтезов в бензоле или эфире.

Комплексы с двухвалентным атомом Ln получали в случае европия и иттербия прямой реакцией циклопентадиена с соответствующим металлом в жидком аммиаке [102] или восстановлением Cr_2LnCl до Cr_2Ln натрием или иттербием в ТГФ [103].

Предложен метод синтеза циклопентадиенильных комплексов РЗЭ, основанный на реакции окислительно-восстановительного переметаллирования между Cr_2Hg и лантанидами [104—106]. В зависимости от соотношения реагентов и природы лантанида могут быть получены производные Ln^{2+} и Ln^{3+} с выходом 30—60%:



Более удобна в препаративном отношении реакция металлических лантанидов с циклопентадиенилталлием [107]:



Как показали авторы этой работы, при синтезе Cr_2Yb первоначально образуется Cr_3Yb , однако Yb^{3+} далее быстро восстанавливается до Yb^{2+} .

Сокоонденсацией паров металла и лиганда при -120° получен первый растворимый комплекс двухвалентного самария $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm} \cdot (\text{ТГФ})_2$ [108].

Все циклопентадиенильные производные РЗЭ, включая галогенпроизводные и биметаллические комплексы, представляют собой твердые вещества (т. пл. $250-400^\circ$), чрезвычайно чувствительные к влаге и кислороду (устойчивы лишь комплексы Ce^{4+}). При нагревании в вакууме они возгоняются (за исключением разлагающегося Cr_3Eu и нелетучих биметаллических соединений) в интервале температур $150-250^\circ$ и при давлении 10^{-3} мм рт. ст. Незамещенные Cr_3Ln плохо растворимы в алканах и ароматических углеводородах, но хорошо растворимы в ТГФ, пиридине и других донорных растворителях. Введение алкильных групп в Cr-кольца приводит к повышению летучести и растворимости комплексов. В настоящее время структурно исследовано более 20 соединений этого ряда: $(\text{Cr}_3\text{Pr})_n$ [109], $(\text{Cr}_3\text{Sm})_n$ [110], $(\text{Cr}_3\text{Sc})_2$ [111], $[(\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{Nd}]_4$ [112], $\text{Cr}_3\text{Pr} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [113], $\text{Cr}_3\text{Gd} \cdot \text{ТГФ}$ [96], $(\text{Cr}_3\text{Yb})_2 \cdot \text{NC}_4\text{H}_4\text{N}$ [114], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm} \cdot (\text{ТГФ})_2$ [108], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Yb} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ [115], $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb} \cdot \text{ТГФ}$ [116], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Yb} \cdot \text{ТГФ} \cdot (\text{PhMe})_{1/2}$ [117], $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Yb} \cdot (\text{ТГФ})_2$ [118], $\text{Cr}_2\text{Yb} \cdot \text{ДМЭ}$ [119] (структурно

исследованные комплексы типа Cr_2LnCl и $(\text{Cr}_2\text{LnCl}_2)\text{M}$ рассмотрены ниже).

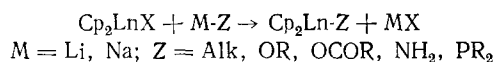
Данные рентгеноструктурного анализа, колебательной и электронной спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют о том, что связь цикlopentadiенильных колец с атомом лантанида имеет ионный характер [7, 120, 121]. Наиболее характерным химическим свойством соединений Cr_xLn ($x=2, 3$), кроме их гидролитической и окислительной нестабильности, является ярко выраженная склонность к образованию комплексов типа $\text{Cr}_3\text{Ln} \cdot \text{L}$ с основаниями Льюиса, например NH_3 , ТГФ, ДМЭ, R_3P и т. п. [7, 115, 122, 123]. При этом менее основные лиганды вытесняются более основными.

Интересно, что $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ является монодентатным лигандом в комплексе $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl} \cdot \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$, в отличие от бидентатного $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ в координационном полимере $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Yb} \cdot \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_n$ [124]. Роль электронодоноров могут играть также CO- и NO-группы пиррозилкарбонильных комплексов переходных металлов типа $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2$, $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ [125–127]. Образующиеся при этом аддукты исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Цикlopentadiенильные кольца в Cr_3Ln легко отщепляются в реакциях с протонсодержащими реагентами (HCl , HCN) [16, 123] и солями металлов (FeCl_3 , LnCl_3) [7, 16], что приводит к производным типа Cr_2LnX . Фрагментация Cr-производных РЗЭ под воздействием электронного удара также начинается с отщепления Cr-кольца [3, 128]. Энергия связи катионов Ln^{3+} с цикlopentadiенильными кольцами находится в интервале 45–78 ккал/моль [128, 129].

Комплексы вида Cr_2LnX легко получают также в реакциях LnCl_3 с цикlopentadiенидами щелочных металлов [16] или таллия [28] (соотношение 1:2). Долгое время среди них отсутствовали производные La, Ce и Pr. Однако использование в качестве лиганда триметилеи-1,1-бис-циклопентадиенила или Me_3Si -замещенных Cr-колец позволило получить галогенсодержащие комплексы с этими металлами [81, 97]. Те же методы, т. е. реакции Cr_3Ln с LnCl_3 и HCl или LnCl_3 с CrNa , применяются для синтеза моноциклопентадиенильных соединений CrLnCl_2 [130]. Донором Cr-групп может быть и дициклопентадиенилртуть [106].

По физическим свойствам галогенопроизводные близки соединениям ряда Cr_3Ln . Их реакционная способность определяется наличием подвижного аниона X, который может быть легко замещен на другую функциональную группу при взаимодействии с соответствующим производным щелочного металла:

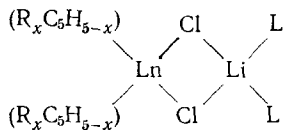


Подробнее эти реакции рассматриваются в других разделах обзора. Для церия известны комплексы Cr_3CeCl и Cr_2CeCl_2 (синтезированные реакциями $(\text{PuH})_2\text{CeCl}_6$ с CrNa) [7] и их производные Cr_3CeZ [131, 132], полученные подобно комплексам Cr_2LnZ .

В последние годы основное внимание при исследовании производных ряда Cr_2LnX (как и других цикlopentadiенильных комплексов РЗЭ) уделялось установлению их строения методом РСА. Найдено, что атомы металла в $\text{CrErCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_3$ [133], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbSCSNET}_2$ [134], $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl} \cdot \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ [124] и $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{LnCl}\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Pr, Yb}$) [97], подобно ранее изученным димерам $\{(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}\}_2$ [135] и $(\text{Cr}_2\text{ScCl})_2$ [136], имеют искаженную тетраэдрическую координацию.

Отличительной особенностью цикlopentadiенильных комплексов РЗЭ является склонность к образованию биметаллических комплексов типа $\{ \text{Cr}_2\text{LnCl}_2 \} [\text{Li} \cdot (\text{TГФ})_2]$ [16, 97, 137–139]. Эти соединения, по-видимому, образуются на промежуточных стадиях во всех реакциях LnCl_3 с цикlopentadiенидами щелочных металлов. При соотношении

реагентов 1 : 2 они становятся конечными продуктами и могут быть выделены с высоким выходом. Рентгеноструктурное исследование комплексов $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_9]_2\text{NdCl}_2\}\text{Li} \cdot (\text{ТГФ})_2$ [122], $[(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{YbCl}_2]\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ [139], $[(\text{Ph}_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)_2 \cdot \text{YbCl}_2]\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ [139], показало, что атомы Ln и Li в них связаны мостиковыми атомами Cl:



Такое же строение имеют иодный аналог $[(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{YbI}_2]\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ и алюминийсодержащий комплекс $[(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{YbCl}_2]\text{AlCl}_3$ [139]. Чаще всего в качестве L в этих комплексах находится ТГФ или Et_2O , в которых проводятся синтезы. Молекулы этих растворителей легко могут быть замещены другими более сильными основаниями, например ДМЭ, тетраметилэтилендиамином.

Для комплекса $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2] [\text{Li}(\text{ТГФ})_4]$, образующегося при взаимодействии $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}]_2$ с $\text{LiCl} (\text{ТГФ})_4$ или $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}$ с NdCl_3 , авторы [140] предлагают иное строение, характеризующееся наличием аниона $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2]^-$. В подтверждение этого ими найдено, что угол $\text{Cl}-\text{Nd}-\text{Cl}$ ($99,3^\circ$), расстояние $\text{Nd}-\text{Cl}$ ($2,668(4)\text{\AA}$) и среднее расстояние $\text{Nd}-\text{C}_{\text{цикл}}$ ($2,78\text{\AA}$) в комплексе $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2][\text{AsPh}_4]$ заметно отличаются от соответствующих величин ($82,1^\circ$, $2,744\text{\AA}$ и $2,76\text{\AA}$) в мостиковом соединении $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_9]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{ТГФ})_2$.

При реакции эквимольных количеств YbCl_3 и $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Li}$ получен моноциклопентадиенильный комплекс $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{YbCl}_3]\text{Li} \cdot \text{ТГФ}$ [139]. Аналогичное иодное производное $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{YbI}_3)\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ получено взаимодействием металлического иттербия с $\text{Me}_5\text{C}_5\text{I}$ в присутствии LiI [79].

3. Инденильные, флуоренильные и циклогептатриенильные комплексы

К изучению инденильных комплексов РЗЭ впервые обратились Цуцуи и Гислинг в поисках доказательств участия f -электронов в образовании химической связи [141, 142]. Были получены соединения $(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{Ln} \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) реакцией $\text{C}_9\text{H}_7\text{Na}$ с LnCl_3 в среде ТГФ. При этом постулировалась, на основании данных спектроскопии ЯМР, ковалентная природа самариевого комплекса. Однако последующее рентгеноструктурное исследование сольватно свободного образца $(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{Sm}$ показало η^3 -координацию инденильных лигандов [143].

Аналогично синтезированы производные церия $(\text{C}_9\text{H}_7)_x\text{CeCl}_{4-x}$ ($x=2, 4$) [22, 98] и тетрагидроинденильные комплексы $(\text{C}_9\text{H}_{11})_x\text{LnCl}_{3-x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}, x=1, 2$) [144].

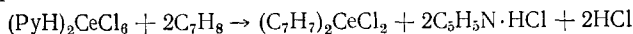
Свойства инденильных комплексов подобны свойствам циклопентадиенильных соединений, но в отличие от последних они не возгоняются и растворимы в углеводородах.

В ряду флуоренильных производных известны трн- и тетрафлуоренилтри-, синтезированные по реакции флуоренилнатрия с $(\text{PyH})_2\text{CeCl}_6$ [145], и биметаллические комплексы $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{LnCl}_2\text{Li} \cdot (\text{ТГФ})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Lu}$) [146, 147]. Последние образуются при взаимодействии $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li}$ с хлоридами LnCl_3 . Анализ ИК- и ПМР-спектров этих комплексов позволил авторам предположить, что флуоренильные остатки в них σ -связаны с атомом Ln, а атомы хлора являются мостиковыми; молекулы ТГФ координационно связаны с атомом лития.

В работе [148] показано, что добавление UCl_4 к R-циклогептадиениду лития вызывает быстрое образование неустойчивого уранорганического соединения, содержащего в качестве лиганда циклогептатриенильный анион $\text{C}_7\text{H}_6\text{R}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}$). Аналогичные комплексы получены с хлоридами гадолиния и эрбия. Предполагается, что ионы f -эле-

ментов, стягивая на себя электронную плотность циклогептадиенильных лигандов, увеличивают тем самым поляризацию С—Н-связей метиленовых групп и, следовательно, облегчают отщепление протона и образование триенильных лигандов.

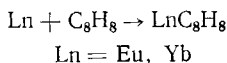
Цериевый комплекс $(C_7H_7)_2CeCl_2$ получен в виде коричневых кристаллов по реакции [149]:



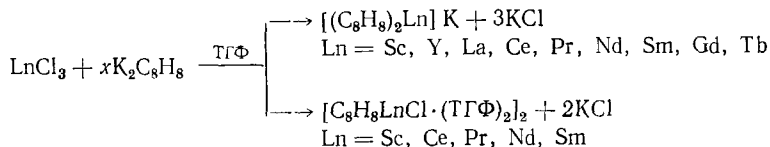
Его строение подтверждено элементарным анализом и данными ИК-спектроскопии.

4. Циклооктатетраенильные комплексы

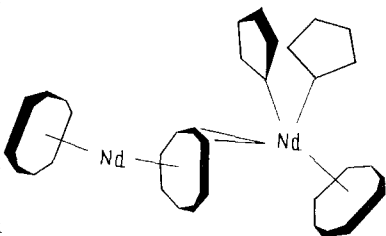
За последние 5 лет эти соединения не являлись объектом исследования; после установления их подобия хорошо изученному «ураноцену» интерес к ним заметно снизился. Соединения лантанидов, содержащие дианион $C_8H_8^{2-}$, могут быть получены непосредственным взаимодействием металла с циклооктатетраеном в жидком аммиаке [150]:



В более универсальном методе используют $K_2C_8H_8$ [151, 152]:



В последнем случае в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются биметаллические или хлорсодержащие комплексы. Как показал РСА [153], в цериевом димере $[C_8H_8CeCl \cdot (THF)_2]_2$ атомы Се и мостиковые атомы Cl образуют плоский четырехчленный цикл с расстояниями Се—Cl, равными 2,855(2) и 2,935(2) Å. Атом церия расположен симметрично относительно планарного цикла C_8H_8 . Анион $(C_8H_8)_2Ce^-$ в комплексе $[(C_8H_8)_2 \cdot Ce][K(MeOCH_2CH_2)_2O]$ имеет характерное «ценовое» строение со средним расстоянием Се—С, равным 2,742(8) Å [154].



Строение комплекса $[C_8H_8Nd(THF)_2]_2[(C_8H_8)_2Nd]$

Комплекс $(C_8H_8)_2Ce$ выделен в виде черного кристаллического вещества при восстановлении тетраизопропоксицерия триэтилалюминием в присутствии циклооктатетраена [155]. Уменьшение избытка C_8H_8 приводит к образованию комплекса $(C_8H_8)_3Ce_2$, в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, содержатся два различных типа C_8H_8 -лигандов. Продукты такой же стехиометрии получены при соконденсации паров лантанида ($Ln = La, Ce, Nd, Er$) и циклооктатетраена при -196° [156, 157]. С помощью РСА неодимового производного $[C_8H_8Nd \cdot (THF)_2][C_8H_8)_2Nd]$ показано [157], что кольца C_8H_8 в анионе $(C_8H_8)_2Nd^-$ непараллельны друг другу и удалены от атома Nd на разные расстояния. Катион $[C_8H_8Nd \cdot (THF)_2]^+$ расположен асимметрично по отношению к анионной группировке, причем два атома С одного из колец C_8H_8 аниона находятся в координационной сфере катионного атома Nd (рисунок). Соответствующие комплексы La, Ce и Er изоструктурны комплексу Nd.

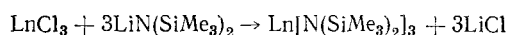
При квантовохимическом расчете аниона $(C_8H_8)_2Ce^-$ найдено [158], что определяющий энергетический вклад вносит взаимодействие $5d$ -орбиталей металла с лигандами, тогда как f -электрон локализован на металле.

Для Sc, Y, Nd, Sm, Ho, Er известны циклопентадиенил-циклооктатетраенильные комплексы C_8H_8LnCr [151, 159]. Для них предполагается «сэндвичевое» строение.

V. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ $Ln-N$

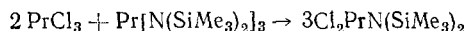
1. Соединения со связью $Ln-N$

Среди комплексов этого класса известны амидопроизводные $Ln(NR_2)_x$ ($x=2, 3$), Cl_2LnNR_2 , Cr_2LnNR_2 фталоцианины Pc_2Ln , $PcLnH$ и порфирины. Во всех случаях радикалом R в фрагменте NR_2 является триметилсилильная группа. Имеется лишь упоминание об изопропильных амидах $Ln[N(Pr-iso)_2]_3$ ($Ln=Y, Yb, Nd$) [160] без приведения методов получения и свойств этих соединений. Наиболее изученными являются амидолантаниды, полученные впервые в 1972 г. [161] по реакции:



Двухвалентные производные иттербия и европия образуются при использовании в этом процессе EuI_2 и YbI_2 [162], а также при восстановлении хлорида $ClEu(NR_2)_2$ нафталин-натрием [163].

Для получения смешанных хлорамидных комплексов использовалась весьма характерная для соединений РЗЭ реакция диспропорционирования [164]:



Этот же продукт и его Nd-аналог получены при гидрохлорировании $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ [164].

Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Ln=Nd$ [165], Sc, Eu, Yb [166]), $Eu[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (DM\dot{E})_2$ [163] и $Yb[N(SiMe_3)_2]_2[Me_2PCH_2CH_2PMe_2]$ [162], которое показало, что в отсутствие координационного лиганда группа $Ln \left(N \langle \rangle \right)_3$ имеет пирамидальную конфигурацию (атом Ln выходит из плоскости N_3 на $\sim 0,4$ Å). Присоединение лиганда (ДМЭ) приводит к увеличению планарности фрагмента $Ln \left(N \langle \rangle \right)_3$.

В последнем из перечисленных комплексов обнаружено необычное для подобных соединений взаимодействие между атомом Yb и атомами углерода $SiMe_3$ -групп (расстояние $Yb \dots C$ равно 3,04 Å, что меньше суммы ковалентного радиуса Yb^{2+} и ван-дер-ваальсового радиуса метильной группы).

Соединения с группой NH_2 у атома лантанида — Cr_2LnNH_2 ($Ln=Eu, Yb$) были синтезированы в процессе изучения реакционной способности циклопентадиенильных производных. Они образуются при взаимодействии Cr_2LnCl с амидом натрия [167] и при термоллизе аммиачных комплексов Cr_3LnNH_3 [168]. Последняя реакция была применена и для получения циклопентадиенил-бис(триметилсилил)амидных комплексов $(Me_3C)_2LnN(SiMe_3)_2$ и $Me_3C_5Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ ($Ln=Nd, Yb$) [137].

Амиды лантанидов $Ln(NR_2)_3$ — чрезвычайно чувствительные к влаге кристаллические вещества, возгоняющиеся в вакууме при температуре 80—100°. Циклопентадиенильные производные Cr_2LnNR_2 менее летучи. Высокая реакционная способность и относительная доступность делает эти соединения удобным исходным материалом для получения других классов органолантанидов. Так, было найдено, что $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Ln=Pr, Nd$) в ДМЭ при 20° и 1 атм, экзотермически реагирует с двуокисью углерода, давая комплексы $Ln[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot 2CO_2$ [169]. Их строение точно не установлено, но на основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что оно отличается от строения карбаматных комплексов эрбия и иттербия $Ln(OCOR_2)_3$, полученных взаимодействием LnX_3 с двуокисью углерода и аминами R_2NH [170].

Фталоцианиновые и порфириновые комплексы металлов составляют специфическую группу координационных соединений и обычно не рассматриваются в обзорах и монографиях, посвященных химии металл-органических соединений. Мы сочли целесообразным коснуться кратко этих соединений, поскольку указанные вещества обладают рядом интересных свойств и сведения о них существенно дополняют представление о возможностях органолантанидов.

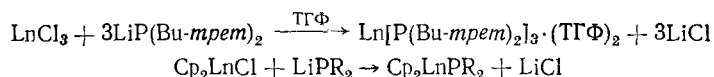
Первыми надежно охарактеризованными фталоцианинами РЗЭ следует, по-видимому, считать комплексы Pc_2LnH ($Pc = C_{32}H_{16}N_8^{2-}$), полученные при взаимодействии ацетатов лантанидов с *о*-фталонитрилом при 280–290° [171, 172]. Этот метод остается практически единственным удобным способом синтеза фталоцианидных соединений, которые могут иметь состав Pc_2LnX , Pc_2Ln , Pc_3Ln_2 . Все они представляют собой устойчивые на воздухе интенсивно окрашенные кристаллические вещества. Интерес к ним особенно увеличился после открытия электрохимизма дифталоцианинов РЗЭ [173]. Установлено [174], что цвет определяется степенью окисления лантанида, входящего в комплекс: Pc_2Lu^{2-} — фиолетовый, $PcLu^-$ — синий, Pc_2Lu — зеленый, Pc_2Lu^+ — красно-коричневый.

Рентгеноструктурное исследование Pc_2NdH [175] показало, что атом Nd в нем занимает центральное положение между двумя параллельными фталоцианиновыми лигандами, один из которых имеет форму блюда, выгнутого в сторону атома Nd. Один лиганд развернут относительно другого на 45° вокруг нормали к их плоскостям. Расстояние Nd—N колеблется от 2,39 до 2,49 Å. Фотоэлектронный спектр этого комплекса [175] свидетельствует о химической эквивалентности всех восьми центральных атомов азота, откуда следует, что подвижный атом водорода не имеет сильной связи ни с одним из них, хотя слабое взаимодействие не исключено.

Порфириновый комплекс — тетрафенилпорфиринацетилацетонат европия был получен (для использования в качестве шифт-реагента) нагреванием $(C_5H_7O_2)_3Eu$ с тетрафенилпорфирином [176]. Соединение хорошо растворяется в органических растворителях, устойчиво к воздействию кислорода и воды. Аналогично получены комплексы Sm, Gd, Er и Yb, а также октаэтилпорфириновые комплексы Eu, Gd, Yb и Lu [177]. Одиночная полоса в фотоэлектронном спектре атомов азота этих соединений свидетельствует об их эквивалентности. Относительно высокое значение энергии этой полосы (398 эВ), по мнению авторов [177], указывает на существенно ковалентный характер связи $Ln-N$.

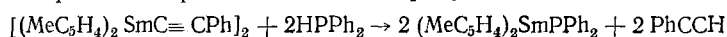
2. Соединения со связью $Ln-P$

Кроме комплексов, содержащих координационную связь $P-Ln$ (которые рассматриваются в ряду циклопентадиенильных производных), известно лишь небольшое число соединений с группировкой $Ln-P$. К ним относятся *трис*-фосфиновые соединения $Ln[P(Bu-трет)_2]_3 \cdot (TGF)_2$ ($Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) [178] и производные ряда Cr_2LnPR_2 ($Ln = Tb, Ho, Er, R = трет-Bu$ [179]; $Ln = Yb, R = цикло-C_6H_{11}$, [180]). И те и другие получены взаимодействием $LiPR_2$ с соответствующими хлоридами РЗЭ:



Для получения $Cr_2ErP(Bu-трет)_2$ использовалась обменная реакция Cr_2ErCl с $Me_3SiP(Bu-трет)_2$ [179]. При нагревании *трис*-фосфиновых комплексов в вакууме они теряют сольватный TGF, переходя в координационный полимер $\{Ln[P(Bu-трет)_2]_3\}_x$.

Недавно *бис*(метилциклопентадиенил) (дифенилфосфин) самарий был синтезирован гидридным методом [80]:



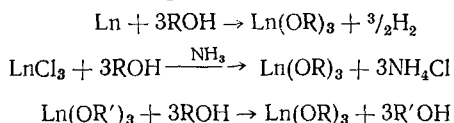
Эта реакция особенно удобна для получения связи металл — гетероэлемент.

Все фосфиновые производные лантанидов — желтые или оранжевые вещества, которые устойчивы в инертной атмосфере, но, как и большинство органолантанидов, чрезвычайно легко гидролизуются на влажном воздухе.

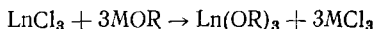
3. Соединения со связью Ln—O, Ln—S, Ln—Se

Наибольшее число публикаций по производным с группировкой Ln—O относится к β-дикетонатам и подобным хелатным комплексам. Этот материал обобщен в недавнем обзоре [15], посвященном Ln—O—C-производным, и не затрагивается в настоящей статье. В число рассматриваемых ниже соединений включены алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$, $\text{Cl}_x\text{Ln}(\text{OR})_{3-x}$, $\text{R}_x'\text{Ln}(\text{OR})_{3-x}$, комплексы ряда $\text{Ln}[\text{M}(\text{OR})_4]_3$, меркаптиды $\text{Ln}(\text{SR})_3$ и их Se-аналоги.

Алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$ сравнительно доступны, обладают заметной летучестью, растворимостью и высокой реакционной способностью, благодаря чему являются удобным материалом для синтеза других производных. Особенно часто используются изопропилаты РЗЭ. Алкоголяты могут быть получены взаимодействием спирта с металлом, LnCl_3 или с другим алкоксидом $\text{Ln}(\text{OR}')_3$ [181]:



Обмен $\text{OR/OR}'$ наблюдается также в реакции $\text{Ln}(\text{OR})_3$ с эфирами $\text{CH}_3\text{COOR}'$ ($\text{R}' = \text{Alk}, \text{SiMe}_3$) [182]. Более удобной для синтеза трис-алкоксидов является реакция LnCl_3 с алкоголятами щелочных металлов (Li, Na):



Предпочтительнее использовать NaOR, так как LiCl лучше, чем NaCl, растворяется в применяющихся растворителях, что затрудняет выделение чистого $\text{Ln}(\text{OR})_3$.

В недавней работе [183] показано, что *трис*-изопропоксиды скандия, иттрия и лантана достаточно легко получают прямым электрохимическим методом. Анодное растворение металла осуществляли путем бездиафрагменного электролиза в среде абсолютного спирта с электропроводной добавкой Bu_4NBr ; лучшие результаты получены при использовании переменного тока.

Алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$ могут существовать в форме мономеров и координационных ассоциатов [183], причем степень ассоциации (а следовательно, летучесть и растворимость алкогелятов) определяется природой Ln, объемом R, методом синтеза и техникой выделения продукта. С увеличением разветвленности R степень ассоциации резко уменьшается.

Мономерные феноляты $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ (Ar — затрудненный 4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенил, $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) синтезированы обычным методом, т. е. реакцией NaOAr с LnCl_3 [184]. Для скандиевого производного этого ряда РСА показал, что атомы Sc и O образуют планарную группировку; среднее значение угла O—Sc—O $119,5^\circ$.

Использование LiOAr в реакциях с хлоридами лантанидов при определенной стехиометрии приводит к биметаллическим комплексам с мостиковыми атомами хлора $[\text{Ln}(\text{OAr})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{ТГФ})_2]$ и $[\text{LnCl}(\text{OAr})(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{ТГФ})_2]$ [122].

Несимметричный комплекс церия(IV) вида $\text{Cr}_3\text{CeOPr-изо}$ получен с небольшим выходом при взаимодействии тетраизопропоксицерия с Cr_2Mg [155].

Характерной особенностью алкогелятов РЗЭ является их способность к образованию биметаллических комплексов типа $\text{Ln}[\text{M}(\text{OR})_4]_3$

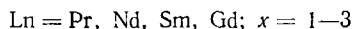
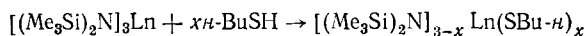
(R=*изо*-Pr; M=Al, Ga, In, Zr) [15, 185]. Эти продукты обладают хорошей растворимостью и заметной летучестью (перегоняются или возгоняются при 180—200° и 0,1 мм рт. ст.) Они легко образуются при взаимодействии LnCl₃ с KM(OR)₄ или с алкоголятом калия в присутствии соли MCl₃, а также при простом смешении алкоголятов Ln(OR)₃ и M(OR)_x в спиртовом или тетрагидрофурановом растворе. Последняя реакция подверглась детальному исследованию [185], которое показало, что комплексы могут содержать сольватные молекулы спирта и иметь переменный состав по металлам; при этом растворимость их существенно изменяется.

Изучение взаимодействия PhLnI (Ln=Ce, Sm, Eu, Yb) с кетонами RCOR' показало [58], что в мягких условиях образуются алкоголяты RR'PhCOLnI, которые после гидролиза дают соответствующие спирты. При избытке PhLnI имеет место деоксигенирование образующегося алкоголята; продуктом гидролиза в этом случае является олефин. Следует отметить, что в реакции с хальконом PhLnI присоединяются исключительно в 1,2-положения, тогда как PhLi и PhMgI дают продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения [58].

Первые соединения, содержащие связь Ln—S (тиоацетонатные, тиокарбаматные, тиофосфинатные комплексы и тиофеноляты) были получены в конце 60-х гг. [15, 186]. Методы их получения не имеют принципиальных отличий от методов синтеза кислородных аналогов.

Ряд соединений с замещенными тиофенольными группами общей формулы (*изо*-PrO)_{3-x}Ln(SAr)_x (Ln=Pr, Nd, Sm; Ar=4-ClC₆H₄, 4-*трет*-Bu—C₆H₄, 2-Ме-4-*трет*-Bu—C₆H₃; x=1, 2, 3) получены в реакциях триизопропоксидов РЗЭ с соответствующими фенолами при различных соотношениях [187]. Для церия(IV) известны меркаптиды циклопентадиенильных и инденильных комплексов Cp₃CeSR и (C₉H₇)₂Ce(SR)₂ [132].

Алкилмеркаптиды РЗЭ получены недавно [188] через амидопроизводные:

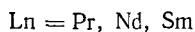
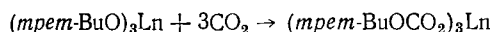


Несимметричные производные (x=1, 2) легко образуются также в реакциях диспропорционирования между (R₂N)₃Ln и (n-BuS)₃Ln.

Органоселениды РЗЭ вида (n-BuSe)₃Ln (Ln=Pr, Nd, Sm) синтезированы в самое последнее время [189] по аналогии с тиопроизводными. Бутилселенид Yb(II) получен в реакции n-BuSeH с [(Me₃Si)₂N]₂Yb.

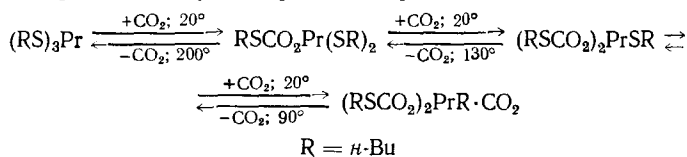
Все симметричные меркаптиды и селеноляты очень чувствительны к действию влаги, практически нерастворимы в органических растворителях и в отличие от алкоголятов нелетучи. Напротив, мономеркаптиды [(Me₃Si)₂N]₂LnSBu-n возгоняются в вакууме при 140—160° и хорошо растворяются в толуоле, ТГФ, гексане.

При изучении активности соединений лантанидов по отношению к малым молекулам было найдено, что алкоксиды, меркаптиды и селениды трехвалентных РЗЭ легко присоединяют три эквивалента двуокиси углерода при нормальных условиях [189, 190]. Присоединение во всех случаях сопровождается внедрением CO₂ по связи Ln—X с образованием карбонатных, тиокарбонатных или селенокарбонатных структур, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах продуктов интенсивных полос поглощения в области 1530—1580 и 1330—1350 см⁻¹:



Отличие наблюдается в реакции CO₂ с меркаптидами (n-BuS)₃Ln. Присоединение третьей молекулы двуокиси углерода в этом случае сопровождается появлением в ИК-спектре полосы при 2380 см⁻¹. Высокое значение частоты этой полосы позволяет предположить, что третья молекула CO₂ присоединяется координационно. Тиокарбонаты легко под-

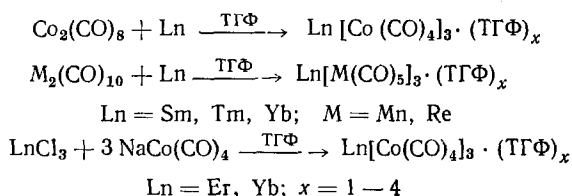
вергаются термическому декарбоксилированию [190]:



Декарбоксилирование карбонатов (*трет*-BuOCO₂)₃Ln сопровождается побочными реакциями, что делает процесс необратимым [190].

4. Соединения со связью Ln—M

В 1971 г. была опубликована работа [191], где сообщалось что реакция металлического эрбия с Hg[Co(CO)₄]₂ в среде ТГФ приводит к образованию продукта состава Er[Co(CO)₄]₃·(ТГФ)₄. Основываясь на данных ИК-спектроскопии, авторы предположили наличие в полученном соединении связи Er—Co. Этот же метод был применен для получения карбонилкобальтовых комплексов Ln[Co(CO)₄]_x·(ТГФ)_y (Ln = Sm, Eu, Tm, Yb; x = 2, 3; y = 3, 4) [192, 193]. Аналогичные продукты, содержащие переменное количество ТГФ, образуются при взаимодействии свободных лантанидов с биядерными карбонилами [194] или галогенидов РЗЭ с анионом Co(CO)₄⁻ [195]:

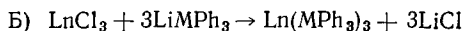
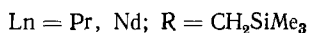
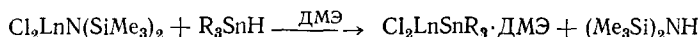
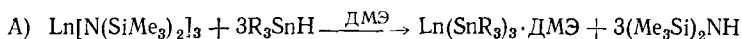


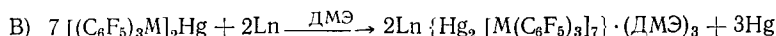
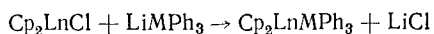
В последней реакции при эквимольном соотношении реагентов образуются неустойчивые биядерные соединения Cl₂LnCo(CO)₄ (Ln = La, Sm, Dy, Ho, Yb) [196], Cl₂SmM(CO)₅ (M = Mn, Re) [197].

Легкое расщепление связей металл—металл и металл—галоген под воздействием металлических РЗЭ отмечалось и ранее [198]. Однако, характеризуя образующиеся в этих реакциях лантанидные комплексы, авторы [198] ограничились указанием на их подобие реактивам Гриньяра без уточнения строения.

Для всех приведенных выше комплексов РЗЭ с карбонилами металлов на основании методов их получения, реакционной способности и ИК-спектров постулировалось наличие непосредственной связи Ln—M. Точное строение одного из этих продуктов — [CrMo(CO)₃]₃La·(ТГФ)₆ — установлено недавно методом РСА [199]. Найдено, что атом La окружен тремя эквивалентными фрагментами CrMo(CO)₃, а связь между атомами La и Mo осуществляется через карбонильную группу: Mo—C—O—La. Естественно предположить, что и в полученном ранее эрбиевом аналоге (CrMo(CO)₃)₃Er·(H₂O)₇ [124], и в большинстве других металлкарбонильных комплексов РЗЭ отсутствует прямая связь металла с лантанидом. Это подтверждается структурным исследованием иттербиевых циклопентаденильных комплексов (Me₅C₅)₂YbCo(CO)₄·ТГФ и [(Me₅C₅)₂Yb]₂·[Fe₃(CO)₇(μ-CO)₄] [200, 201], где также установлено наличие карбонильных мостиков.

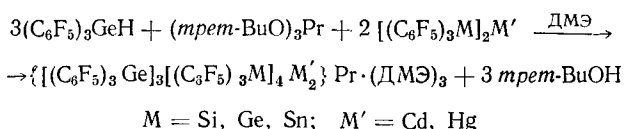
С большей уверенностью о наличии Ln—M-связи можно говорить в случае производных непреходных металлов. Известны три основных метода получения таких соединений [2, 44, 164, 202—205].





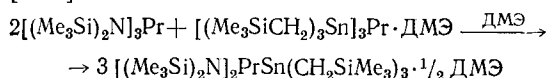
Все три метода (А), (Б) и (В) являются общими и широко используются для синтеза полиядерных соединений, но применительно к производным РЗЭ они имеют ряд ограничений. Так, в реакции Разуваева — Вязанкина (метод (А)) при использовании гидрида германия Ph_3GeH или гидрида триэтилолова имеет место расщепление эфирной группировки растворителя (ДМЭ) и образование алколюлятов состава $(\text{R}_3\text{M})_x\text{Pr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_{3-x} \cdot \text{ДМЭ}$ [202]. Соединения, получаемые по методу (Б), содержат трудно отделяемые примеси побочных продуктов (исключение составляют биядерные дициклопентадиенильные комплексы, которые удалось получить в аналитически чистом состоянии) [203]. Для протекания реакции переметаллирования (метод (В)) необходимо наличие акцепторных заместителей у атома ртути. Полученные этим способом комплексы имеют ионную природу (катион Ln^{3+} и анионные частицы типа $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_3\text{Hg}^-$ и $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_4\text{Hg}^{2-}$) и не содержат, как предполагалось первоначально [204], непосредственной связи $\text{Ln}-\text{Ge}$. С соединениями, не содержащими акцепторных заместителей $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ и $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{Hg}$ празеодим не взаимодействует (100° , 10 ч) [205].

Аналогичные ионные комплексы удалось получить, используя метод (А) [206, 207]. Это первый пример синтеза ионных соединений гидридным способом. Реакцию между алкоксидом РЗЭ и гидрогерманом проводят в присутствии акцепторов гермилльных анионов $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}^-$, образующихся на первой стадии процесса. В качестве таких акцепторов применяют трехъядерные соединения с пентафторфенильными заместителями:

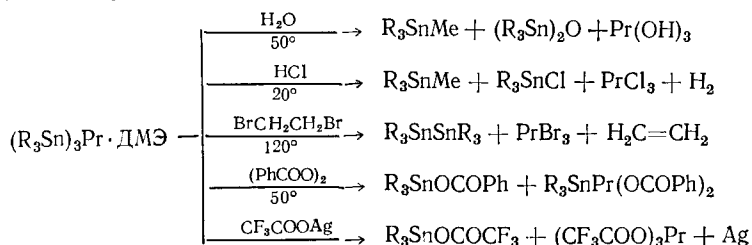


Аналогично реагирует $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SnH}$. Бифункциональные гидриды $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$ и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ в этих процессах дают более сложные комплексы с анионами, включающими до 10 атомов германия и ртути [208].

Характерная для производных РЗЭ реакция диспропорционирования позволяет перейти от тризамещенных комплексов к несимметричным продуктам [164]:

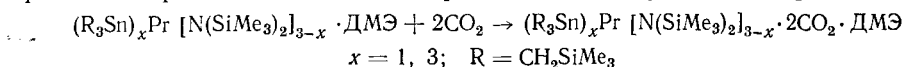


Все соединения с группировкой $\text{Ln}-\text{M}$ — это неустойчивые на воздухе твердые вещества, плохо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах; они плавятся с разложением при нагревании до температуры $>150-200^\circ$. Их реакционная способность изучена в основном на примере $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Sn}]_3\text{Pr} \cdot \text{ДМЭ}$ [202] и $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_7\text{Hg}_2\}_3\text{Pr} \cdot (\text{ДМЭ})_3$ [205]:



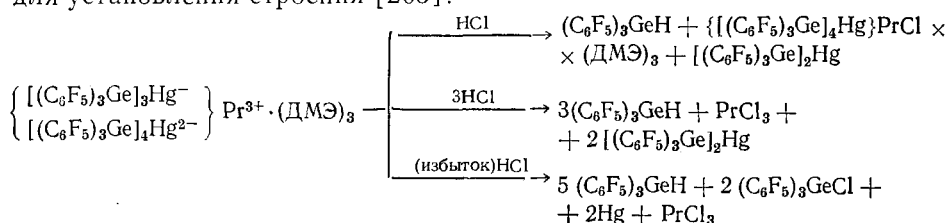
При проведении гидролиза в более мягких условиях (20°, 30 мин) одна связь Sn—Pr сохраняется. Образующийся комплекс $R_3SnPr(OH)_2$, так же как и бензоилоксипроизводное $R_3SnPr(OCOPh)_2$, в отличие от большинства металлоорганических соединений РЗЭ, устойчив на воздухе.

Недавно было найдено [169], что станиллантанидные комплексы при 20° и нормальном давлении присоединяют двуокись углерода:



В ИК-спектрах аддуктов содержатся полосы поглощения, характерные для координационно связанного CO_2 (при 2180, 1620, 1520 cm^{-1}). Интересно отметить, что гидролиз этих комплексов в зависимости от условий может сопровождаться количественным выделением двуокиси углерода или давать новый CO_2 -содержащий продукт $R_3SnPr(OH)_2 \cdot 2CO_2$.

Гермилмеркураты РЗЭ в сопоставимых условиях двуокись углерода не присоединяют. Их реакции с хлористым водородом использовались для установления строения [205]:

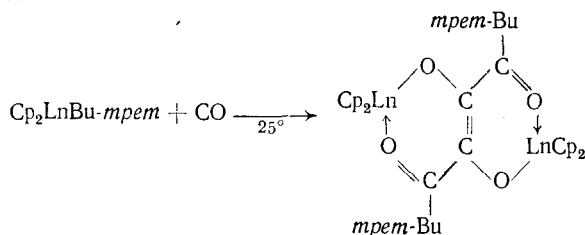


Из приведенных уравнений видно, что в первую очередь разрушаются ионные группировки.

VI. ПРОЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соконденсация паров РЗЭ с CO в аргоновой матрице при 4 К приводит к образованию крайне неустойчивых карбониллов вида $Ln(CO)_x$ ($x=1-6$) [209, 210]. Анализ ИК-спектров этих комплексов показал, что они подобны карбонилам переходных металлов.

Интересный диондиолатный комплекс получен по реакции Cp_2LnBu -трет с избытком окиси углерода [211]. Строение продукта предлагается на основании данных РСА:



Применение пиразол-1-илборатных лигандов нередко позволяет получать необычно высокие координационные числа атомов металлов, например 6 для олова [212]. Взаимодействие $КНВ(C_3H_3N_2)_3$ с $LnCl_3 \cdot (H_2O)_x$ в воде приводит к безводным кристаллическим комплексам состава $Ln[HB(C_3H_3N_2)_3]_3$ ($Ln=Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Er$) [213]. Из безводного хлорида эрбия в среде ТГФ синтезированы несимметричные комплексы $Cl_2Er[HB(C_3H_3N_2)_3]$ и $ClEr[HB(C_3H_3N_2)_3]_2$.

До недавнего времени в ряду лантанидов были известны лишь галогенидные кластеры типа Er_7I_{10} [214]. Однако в 1982 г. были получены и структурно охарактеризованы первые углеродсодержащие кластеры РЗЭ: $Gd_{10}C_4Cl_{18}$ и $Gd_{10}C_4Cl_{17}$ [215]. Они образуются с общим выходом 90% при нагревании до 800–850° стехиометрических количеств $GdCl_3$, Gd и графита. Металлический каркас этих кластеров образован двумя октаэдрами Gd_6 , имеющими общее ребро. Все доступные грани октаэдров центрированы парными углеродными группами C_2 с расстоя-

нием С—С, равным 1,47 Å, и мостиковыми атомами хлора. Длина связи Gd—Gd лежит в пределах 3,212—4,086 Å для $Gd_{10}C_4Cl_{18}$ и 3,121—4,014 Å для $Gd_{10}C_4Cl_{17}$ (атомный радиус Gd равен 1,79 Å).

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

Основной областью использования органических производных лантанидов являются каталитические реакции. Каталитические свойства неорганических соединений РЗЭ известны давно и находят применение в самых разнообразных процессах, таких как крекинг нефти, гидрирование и дегидрирование углеводородов, изомеризация олефинов, дегидратация спиртов, синтез кетонов из спиртов и кислот, крекинг алканов, эмульсионная полимеризация акрилонитрила, производство нилона и др. [8]. Наибольшее значение имеют процессы полимеризации олефинов и диолефинов, в которых катализаторы на основе лантанидов, как правило, обнаруживают большую активность и стереоспецифичность, чем другие каталитические системы.

В середине 60-х годов было обнаружено, что смесь $LnCl_3$ ($Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb$) и триалкилалюминия в мягких условиях вызывает полимеризацию бутадиена с преимущественным (>95%) образованием 1,4-*цис*-полибутадиена [216]. Исследования в этом направлении получили большое развитие и к настоящему времени вышли на уровень промышленного использования. Установлено, что стереоспецифическую полимеризацию и сополимеризацию диолефинов кроме указанной смеси катализируют системы $LnCl_3 \cdot xL/R_3Al$ [217—219], октаоат церия/ R_3Al /галоген [220], фосфаты, нафтенаты и карбоксилаты лантанидов в смеси с R_3Al и галогеном [219].

Наибольшей активностью обладают системы на основе «легких» лантанидов — Ce, Pr, Nd. Катализаторы с двухвалентными РЗЭ неактивны. Добавление небольшого количества спирта к бинарной системе $LnCl_3/R_3Al$ заметно увеличивает ее активность без уменьшения стереоспецифичности [221]. Найдено, что в этих условиях образуется новый эффективный катализатор $LnCl_3 \cdot 3ROH/R_3Al$. Быструю и глубокую полимеризацию бутадиена вызывают аллильные комплексы типа $LiLn(C_3H_7)_4 \cdot$ диоксан ($Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$) [8]. В этом случае образуется тоже стереорегулярный 1,4-полимер, но (в отличие от приведенных выше катализаторов) на 80—90% *транс*-строения. 1,4-*транс*-Полимер получается также с эфиром трибензилнеодима $(PhCH_2)_3Nd \cdot (Et_2O)_3$ [40]. Предполагается, что в полимеризации участвуют все три связи Nd—С с образованием на промежуточных стадиях *трис*-кротильных (или *трис*-изопропенильных) комплексов неодима.

Для полимеризации этилена и его производных применяются системы LnX_3/R_3Al , $LnX_3(LnO)/RLi(RMgX)$, $Ln/Mo_2O_3/Al_2O_3$, $Ln(acac)_3/R_{3-m}AlX_mPPh_3$, LnO/MH [8], $(Me_5C_5)_2Ln \cdot L$, $(Me_5C_5)_2LnMe$ ($Ln = Sm, Eu, Yb, Lu$; $L = Et_2O, TGF, R_3Al$) [222]. Слабые каталитические свойства обнаружены у катализаторов типа Циглера—Натта, содержащих циклооктатетраенильные комплексы церия $Ce(C_8H_8)_2$, $Ce_2(C_8H_8)_3$, $C_8H_8Ce(O-Pr-изо)_2AlEt_2$. Эффективными гомогенными катализаторами полимеризации этилена являются димерные комплексы $[(RC_5H_4)_2LnMe]_2$ и $(RC_5H_4)_2LnMe_2AlMe_2$ ($Ln = Y, Ho, Er, Yb$; $R = H, Me, SiMe_3$) [87]. Процессы протекают при 75° и 5 атм с комплексом РЗЭ и при 95° и 33 атм с Al-содержащим катализатором.

Имеется указание [223] о стереоспецифической полимеризации фенилацетилена с образованием (80—100%) *цис*-полимера на системах из нафтенатных или фосфонатных комплексов РЗЭ и R_3Al , иногда с добавкой третьего компонента.

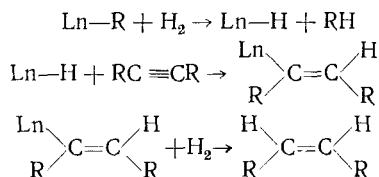
Таким образом, во всех каталитических системах РЗЭ, активных в реакциях полимеризации непредельных углеводородов, содержится или образуется на начальных стадиях процесса связь $Ln—C$. Изучение механизма этих процессов на модельной реакции $(Me_5C_5)_2LuMe \cdot Et_2O$ с пропиленом [78] и термораспада бутильного производного

$(\text{Me}_2\text{C}_5)_2\text{LuBu}$ [224] позволило авторам этих работ предложить общую схему полимеризации на органолантанидных катализаторах. Предполагаются три основных направления реакций с участием групп

$\text{Ln}-\text{R}$: а) внедрение олефина с образованием $\text{Ln}-\overset{\text{O}-\text{R}}{\underset{\text{O}-\text{R}}{\text{C}-\text{C}}}$; б) β -гидридный распад $\text{Ln}-\text{R}$ и последующее внедрение олефина по связи $\text{Ln}-\text{H}$ с образованием $\text{Ln}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}-\text{C}}}-\text{H}$; в) β -алкильный распад $\text{Ln}-\text{R}$ и после-

дующее внедрение олефина по связи $\text{Ln}-\text{R}'$. Нужно отметить, что при наличии координационно связанного лиганда в молекуле катализатора приведенным стадиям предшествует диссоциация связи $\text{Ln}-\text{L}$ [78, 222]. Такая схема полимеризации олефинов на органических производных РЗЭ находится в соответствии с другими данными, например по внедрению CO_2 в олигомерный комплекс $\text{Ln}-(\text{CH}_2)_x-\text{Me}$, приводящему после гидролиза к соответствующим кислотам $\text{Me}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ [219].

Комплексы, образующиеся при соконденсации паров РЗЭ (Nd , Sm , Er , Yb) и производных ацетилена $\text{RC}\equiv\text{CR}'$, катализируют гидрирование алкенов и алкинов водородом при нормальных условиях [26, 95, 108, 225]. Предлагаемая в работе [26] схема этих реакций включает образование гидроида лантанида на начальной стадии:



Способностью активировать молекулярный водород обладают также комплексы, образующиеся при обработке сплава SmMg_3 антраценом в среде ТГФ [226], и сплав LaNi_5 [227]. Оба соединения легко поглощают водород, образуя гидриды, а последние в мягких условиях восстанавливают олефины в алканы.

Ярко выраженными каталитическими свойствами обладают соли РЗЭ. Например, SmI_2 и YbI_2 катализируют деоксигенирование эпоксидов и сульфоксидов, восстановление альдегидов, превращение алкилгалогенидов в алканы, синтез третичных спиртов из кетонов и RX [228, 229]. Соли трехвалентных лантанидов являются промоторами или катализаторами окисления бензоинов в бензилы [230], образования пиримидина [231], селективного 1,2-восстановления сопряженных кетонов борогидридом натрия [232]. Найдено, что β -нитрозо- α -нафтолаты La , Ce , Pr , Nd и Sm , нанесенные на окись алюминия, катализируют дегидрогалогенирование 3,4-дихлорбутена-1 в хлоропрен [233].

В приведенных выше процессах исходными катализаторами являются неорганические производные, но органолантаниды, по-видимому, образуются во всех случаях в качестве интермедиатов.

Амальгама церия легко реагирует с алкил- и бензилиодидом в среде кетона, давая третичный спирт $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{R})(\text{R}')\text{OH}$ или $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{R})(\text{R}')\text{OH}$ [234]. Эти реакции демонстрируют препаративные возможности РЗЭ.

Перспективным является применение органических производных лантанидов в качестве антидетонаторов моторных топлив [8]. Особенно хорошие результаты получены на 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионатах Ce , Pr , Nd , Yb антидетонационные свойства которых выше, чем у тетраэтилсвинца.

β -Дикетонаты и подобные хелатные комплексы РЗЭ находят также широкое применение в качестве шифт-реагентов в ЯМР-спектроскопии [235].

ЛИТЕРАТУРА

1. Razuvaev G. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 243.
2. Razuvaev G. A., Vochkarev M. N. Organometal. Chem. Rev., 1981, v. 12, p. 241.
3. Девярых Г. Г., Краснова С. Г., Борисов Г. К., Ларин Н. В., Гайворонский П. Е. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 1063.
4. Борисов Г. К., Краснова С. Г., Девярых Г. Г. Журн. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 663.
5. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6210.
6. Birmingham J. M., Wilkinson G. Ibid., 1956, v. 78, p. 42.
7. Marks T. J. Progr. Inorg. Chem., 1978, v. 24, p. 51.
8. Marks T. J., Fischer R. D. Organometallics of the f-Elements. Dordrecht: Reidel, 1979.
9. Cernia E., Mazzei A. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 10, p. 239.
10. Baker E. C., Halstead G. W., Raymond K. N. Struct. and Bond., 1976, B. 25, S. 23.
11. Marks T. J. Adv. Chem. Ser., 1976, v. 150, p. 232.
12. Marks T. J. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 223.
13. Tsutsui M., Ely N., Dubois R. Ibid., 1976, v. 9, p. 217.
14. Hayes R. G., Thomas J. L. Organometal. Chem. Rev., A, 1971, v. 7, p. 1.
15. Mehrotra R. C., Kapoor P. N., Batwara J. M. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 31, p. 67.
16. Lappert M. F., Singh A. J. Organometal. Chem., 1982, v. 239, p. 133.
17. Evans W. J. Ibid., 1983, v. 250, p. 217.
18. Вязанкин Н. С., Щелоков Р. Н., Круглая О. А. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, лантаноиды и актиноиды. М.: Наука, 1974, с. 905.
19. Кост М. Е., Шилов А. Л., Михеева В. Н., Успенская С. И., Новоктонов В. И., Миронов К. Е., Абдусаламова А. А., Елисеев А. А., Кузмичева Г. М., Сейфер Г. Б. В кн.: Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, нитриды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983, с. 6.
20. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т. Н. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1979, т. 15, с. 1585.
21. Кост М. Е., Голованова А. И. Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 832.
22. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani R. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 932.
23. Schumann H., Genthe W. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. C7.
24. Evans W. J., Meadow J. H., Wayda A. L., Hunter W. E., Atwood J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2015.
25. Evans W. J., Bloom I., Hunter W. E., Atwood J. L. Ibid., 1983, v. 105, p. 1401.
26. Evans W. J., Engerer S. C., Coleson K. M. Ibid., 1981, v. 103, p. 6672.
27. Evans W. J., Meadows J. H., Hunter W. E., Atwood J. L. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1252.
28. Marks T. J., Grunkewich G. W. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1302.
29. Lobkovskii E. B., Soloveichik G. L., Erofeev A. B., Bulychov B. M., Bel'skii V. K. J. Organometal. Chem., 1982, v. 235, p. 151.
30. Lobkovsky E. B., Soloveychik G. L., Bolychev B. M., Erofeev A. B., Gusev A. I., Kirillova N. I. Ibid., 1983, v. 254, p. 167.
31. Ерофеев А. Б., Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М., Полякова В. Б. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 190.
32. Hart F. A., Massey A. G., Saran M. S. J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, p. 147.
33. Manzer L. E. Ibid., 1977, v. 135, p. C6.
34. Lappert M. F., Pearce R. Chem. Commun., 1973, p. 126.
35. Barker G. K., Lappert M. F. J. Organometal. Chem., 1974, v. 76, p. C45.
36. Schumann H., Müller J. Ibid., 1978, v. 146, p. C5.
37. Schumann H., Müller J. Ibid., 1979, v. 169, p. C1.
38. Atwood J. L., Hunter W. E., Rogers R. D. Chem. Commun., 1978, p. 140.
39. Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Godovikov N. N., Suleimanov G. Z., Beletskaya I. P. J. Organometal. Chem., 1983, v. 241, p. C13.
40. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, т. 375.
41. Гузман И. Ш., Чигир Н. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплов Б. А. Там же, 1979, т. 249, с. 860.
42. Воллерштейн Е. Л., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплов Б. А. Там же, 1980, т. 250, с. 365.
43. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Guzman I. Sh., Vollerstein E. L., Chigir N. N., Bondarenko G. N., Sharaev O. K., Yakovlev V. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 249.
44. Suleimanov G. Z., Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Beletskaya I. P. Ibid., 1982, v. 235, p. C17.
45. Deacon G. B., Vince D. G. Ibid., 1976, v. 112, p. C1.
46. Deacon G. B., Raverty W. D., Vince D. G. Ibid., 1977, v. 135, p. 103.
47. Deacon G. B., Koplick A. J. Ibid., 1978, v. 146, p. C43.
48. Deacon G. B., Koplick A. J., Raverty W. D., Winde D. G. Ibid., 1979, v. 182, p. 121.
49. Deacon G. B., Koplick A. J., Tuong T. D. Austral. J. Chem., 1982, v. 35, p. 941.
50. Murphy E., Toogood G. E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 755.
51. Deacon G. B., Tuong T. D. J. Organometal. Chem., 1981, v. 205, p. C4.
52. Deacon G. B., Mackinnon P. L., Tuong T. D. Austral. J. Chem., 1983, v. 36, p. 43.
53. Evans D. F., Fazakerley G. V., Phillips R. F. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1931.

54. Suleimanov G. Z., Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Khalilov Kh. S., Beletskaya I. P. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 255, p. C5.
55. Fukagawa T., Fujiwara Y., Yakoo K., Taniguchi H. *Chem. Letters*, 1981, p. 1771.
56. Fukagawa T., Fujiwara Y., Taniguchi H. *Ibid.*, 1982, p. 601.
57. Yakoo K., Fujiwara Y., Fukagawa T., Taniguchi H. *Polyhedron*, 1983, v. 2, p. 1101.
58. Сигалов А. Б., Петров Э. С., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, с. 2615.
59. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 1208.
60. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 1692.
61. Маркевич И. Н., Шараев О. К., Тинаякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 268, с. 892.
62. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Markevich I. N., Soboleva T. V., Chernenko G. M., Sharaev O. K., Yakovlev V. A. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 255, p. 71.
63. Яковлев В. А., Воллериштейн Е. Л., Черезова Л. С., Тинаякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 268, с. 1422.
64. Sampari G., Hart F. A. *Inorg. Chim. Acta*, 1982, v. 65, p. 1217.
65. Сюткина О. П., Рыбакова Л. Ф., Егорова Е. Н., Сигалов А. Б., Белецкая И. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, с. 648.
66. Cotton S. A., Hart F. A., Hursthouse M. B., Welch A. J. *Chem. Commun.*, 1972, p. 1225.
67. Wayda A. L., Evans W. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7119.
68. Schumann H., Müller J., Bruncks N., Lauke H., Pickardt J. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 69.
69. Schumann H., Pickardt J., Bruncks N. *Angew. Chem.*, 1981, B. 93, S. 127.
70. Evans W. J., Wayda A. L. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 202, p. C6.
71. Ely N. M., Tsutsui M. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 2680.
72. Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. *Chem. Commun.*, 1976, p. 480.
73. Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 54.
74. Schumann H., Genthe W., Bruncks N., Pickardt J. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 1194.
75. Qian C., Ye C., Lu H., Li Yu., Zhou J., Ge Yu., Tsutsui M. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 247, p. 161.
76. Coutts R. S. P., Wailes P. C. *Ibid.*, 1970, v. 25, p. 177.
77. Fischer R. D., Beilang G. *Ibid.*, 1980, v. 191, p. 61.
78. Watson P. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 337.
79. Watson P. L. *Chem. Commun.*, 1980, p. 652.
80. Evans W. J., Bloom I., Hunter W. E., Atwood J. L. *Organometallics* 1983, v. 2, p. 709.
81. John J. N., Tsutsui M. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 1602.
82. Evans W. J., Wayda A. L., Hunter W. E., Atwood J. L. *Chem. Commun.*, 1981, p. 292.
83. Watson P. L. *Ibid.*, 1983, p. 276.
84. Watson P. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 6491.
85. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, v. 35, p. 311.
86. Wayda A. L. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 565.
87. Ballard D. G. H., Courtis A., Holton J., McMeeking J., Pearce R. *Chem. Commun.*, 1978, p. 994.
88. Holton J., Lappert M., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 45.
89. Schumann H., Hohmann S. *Chem. Ztg.*, 1976, B. 100, S. 336.
90. Schumann H., Reier F. W. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 235, p. 287; 1981, v. 209, p. C10.
91. Schumann H., Reier F. W., Detlaff M. *Ibid.*, 1983, v. 255, p. 305.
92. Tsutsui M., Ely N. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 3551.
93. Evans W. J., Engerer S. C., Neville A. C. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 331.
94. Evans W. J., Engerer S. C., Piliero P. A., Wayda A. L. *Chem. Commun.*, 1979, p. 1007.
95. Ernst R. D., Cymbaluk T. H. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 708.
96. Rogers R. D., Bynum R. V., Atwood J. L. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 192, p. 65.
97. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1190.
98. Kalsotra B. L., Anand S. P., Multani R. K., Jain B. D. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 28, p. 87.
99. Deacon G. B., Tuong T. D., Vince D. G. *Polyhedron*, 1983, v. 2, p. 969.
100. Laubereau P., Burns J. H. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 1091.
101. Tsutsui M., Tokino T., Lorenz D. Z. *Naturforsch.*, 1966, B. 21b, S. 1.
102. Fischer E. O., Fischer H. J. *J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 3, p. 181.
103. Calderazzo F., Pappalardo R., Losi S. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, v. 28, p. 987.
104. Suleimanov G. Z., Rybakova L. F., Nuriev Ya. A., Kurbanov T. Kh., Beletskaya I. P. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 235, p. C19.
105. Сулейманов Г. З., Курбанов Т. Х., Нуриев Я. А., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. *Докл. АН СССР*, 1982, т. 265, с. 896.
106. Сулейманов Г. З., Нуриев Я. А., Сюткина О. П., Курбанов Т. Х., Белецкая И. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 1671.
107. Deacon G. B., Koplick A. J., Tuong T. D. *Polyhedron*, 1982, v. 1, p. 423.
108. Evans W. J., Bloom I. B., Hunter W. E., Atwood J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 6507.

109. Hinrichs W., Melzer D., Rehwoldt M., Jahn W., Fischer R. D. J. Organometal. Chem., 1983, v. 251, p. 299.
110. Wong C.-H., Lee T.-Y., Lee Y. T. Acta Cryst., B, 1969, v. 25, p. 2580.
111. Atwood J. L., Smith K. D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1488.
112. Burns J. H., Baldwin W. H., Fink F. H. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1916.
113. Burns J. H., Baldwin W. H. J. Organometal. Chem., 1976, v. 120, p. 361.
114. Baker E. C., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2710.
115. Baker T. D., Andersen R. A., Spencer B., Zalkin A. Ibid., 1982, v. 21, p. 2647.
116. Zinnen H. A., Pluth J. J., Evans W. J. Chem. Commun., 1980, p. 810.
117. Tilley T. D., Andersen R. A., Spenser B., Ruben H., Zalkin A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2999.
118. Lappert M. F., Yarrow P. I. W., Atwood J. L., Shakir R., Holton J. Chem. Commun., 1980, p. 987.
119. Deacon G. B., Mackinnon P. I., Hambley T. W., Taylor J. C. J. Organometal. Chem., 1983, v. 259, p. 91.
120. Schlesener C. J., Ellis A. B. Organometallics, 1983, v. 2, p. 529.
121. Brittain H. G., Meadows J. H., Evans W. J. Ibid., 1983, v. 2, p. 1661.
122. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E. Chem. Commun., 1981, p. 1191.
123. Manastyrskij S., Dobeck M. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1647.
124. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 856.
125. Crease A. E., Legzdins P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1501.
126. Onaka S., Furuichi N. J. Organometal. Chem., 1979, v. 173, p. 77.
127. Onaka S. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2132.
128. Девятых Г. Г., Гайворонский П. Е., Ларин Н. В., Борисов Г. К., Краснова С. Г., Зюзина Л. Ф. Ж. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 972.
129. Девятых Г. Г., Рабинович И. Б., Тельной В. И., Борисов Г. К., Зюзина Л. Ф. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 609.
130. Manastyrskij S., Maginn R. E., Dubeck M. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 904.
131. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2265.
132. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani R. K. Ibid., 1973, v. 35, p. 3966.
133. Day C. S., Day V. W., Ernst R. D., Vollmer S. H. Organometallics, 1982, v. 1, p. 998.
134. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 2644.
135. Baker E. C., Brown L. D., Raymond K. N. Ibid., 1975, v. 14, p. 1376.
136. Atwood J. L., Smith K. D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2487.
137. Tilley T. D., Andersen R. A. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3267.
138. Wayda A. L., Evans W. J. Ibid., 1980, v. 19, p. 2190.
139. Watson P., Whitney J. F., Harlow R. L. Ibid., 1981, v. 20, p. 3271.
140. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E., Zhang H.-M. Chem. Commun., 1983, p. 69.
141. Tsutsui M., Gysling H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6880.
142. Tsutsui M., Gysling H. J. Ibid., 1969, v. 91, p. 3175.
143. Atwood J. L., Burns J. H., Laubereau P. G. Ibid., 1973, v. 95, p. 1830.
144. Zhang R., Tsutsui M. Yonji Huaxue, 1982, v. 5, p. 350; C. A., 1983, v. 98, 4630.
145. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2679.
146. Рыбакова Л. Ф., Сигалов А. Б., Сюткина О. П., Егорова Е. Н., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2415.
147. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Сюткина О. П., Шифрина Р. Р., Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 918.
148. Miller J. T., Dekock C. W. J. Organometal. Chem., 1981, v. 216, p. 39.
149. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. Ibid., 1971, v. 31, p. 67.
150. Hayes R. G., Thomas J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5667.
151. Westerhof A., DeLiefde Meijer H. J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 319.
152. Hodgson K. O., Mares F., Starks D. F., Streitwieser A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8650.
153. Hodgson K. O., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 171.
154. Hodgson K. O., Raymond K. N. Ibid., 1972, v. 11, p. 3030.
155. Greco A., Cesca S., Bertolini G. J. Organometal. Chem., 1976, v. 113, p. 321.
156. Ely S. R., Hopkins T. E., Dekock C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1624.
157. Dekock C. W., Ely S. R., Hopkins T. E., Brault M. A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 625.
158. Clack D. W., Warren K. D. J. Organometal. Chem., 1976, v. 122, p. C28.
159. Jamerson J. D., Masino A. P., Takats J. Ibid., 1974, v. 65, p. C33.
160. Eller P. G., Bradley D. C., Hursthouse M. B., Meek D. W. Coord. Chem. Rev., 1977, v. 24, p. 1.
161. Bradley D. C., Ghotra J. S., Hart F. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1021.
162. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 3725.
163. Tilley T. D., Zalkin A., Andersen R. A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 551.
164. Федорова Е. А., Калинина Г. С., Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1187.
165. Andersen R. A., Templeton D. H., Zalkin A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2317.
166. Ghotra J. S., Hursthouse M. B., Welch A. J. Chem. Commun., 1973, p. 669.
167. Maginn R. E., Manastyrskij S., Dubeck M. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 672.
168. Fischer E. O., Fischer H. J. Organometal. Chem., 1966, v. 6, p. 141.

169. *Bochkarev M. N., Fedorova E. A., Radkov Yu. F., Khorshev S. Ya., Kalinina G. S., Razuvaev G. A.* Ibid., 1983, v. 258, p. C29.
170. *Belli Dell'Amico D., Calderazzo F., Marchetti F. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 483.
171. *Курин И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А.* Журн. неорг. химии, 1965, т. 10, с. 1951.
172. *Курин И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А.* Там же, 1967, т. 12, с. 707.
173. *Москалев П. Н., Курин И. С.* Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1778.
174. *Chang A. T., Marchon J.-C.* Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 53, p. L241.
175. *Kasuga K., Tsutsui M., Petterson R. C., Tatsumi K., Van Opdenbosch N., Pepe G., Meyer E. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4836.
176. *Wong C.-P., Venteicher R. F., Horrocks W. D.* Ibid., 1974, v. 96, p. 7149.
177. *Tatsumi K., Tsutsui M.* Ibid., 1980, v. 102, p. 882.
178. *Schumann H., Fisch G.-M.* Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 748.
179. *Schumann H., Jarosch H.* Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 426, S. 127.
180. *Bielang G., Fischer R. D. J.* Organometal. Chem., 1978, v. 161, p. 335.
181. *Solanki A. K., Bhandari A. M.* Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1980, v. 10, p. 83.
182. *Batwara J. M., Mehrotra R. C. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 411.
183. *Козлова Н. И., Турова Н. Я., Туревская Е. И.* Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 639.
184. *Hutchcock P. B., Lappert M. F., Singh A.* Chem. Commun., 1983, p. 1499.
185. *Турова Н. Я., Козлова Н. И.* Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 653.
186. *Masan M., Misra S. N., Kappor R. N.* Ind. J. Chem., 1969, v. 7, p. 519.
187. *Gharis K. S., Singh M., Mathur S., Roy R., Sankhino B. S.* Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem., 1982, v. 12, p. 337.
188. *Бочкарев М. Н., Радьков Ю. Ф., Бочкарев Л. Н., Калинина Г. С.* В сб.: Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1983, с. 30.
189. *Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Федорова Е. А., Радьков Ю. Ф., Хоршев С. Я., Разуваев Г. А.* Тезисы докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Ленинград, 1984, т. 4, с. 44.
190. *Бочкарев М. Н., Федорова Е. А., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Хоршев С. Я., Разуваев Г. А.* Докл. АН СССР, 1984, т. 279, с. 1386.
191. *Marianelli R. S., Durney M. T. J.* Organometal. Chem., 1971, v. 32, p. C41.
192. *Нуриев Я. А., Рыбакова Л. Ф., Пасынский А. А., Сулейманов Г. З., Губин С. П., Белецкая И. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2629.
193. *Suleimanov G. Z., Khandozhko V. N., Abdullaeva L. T., Shifrina R. R., Khalilov K. S., Kolobova N. E., Beletskaya I. P.* Chem. Commun., 1984, p. 191.
194. *Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Абдуллаева Л. Т., Пасынский А. А., Белецкая И. П.* Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 885.
195. *Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Нуриев Я. А., Курбанов Т. Х., Белецкая И. П.* Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1931.
196. *Сулейманов Г. З., Белецкая И. П.* Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 381.
197. *Белецкая И. П., Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Сюткина О. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981, с. 1925.
198. *Crease A. E., Legzdins P.* Chem. Commun., 1973, p. 775.
199. *Еременков И. Л., Ласынский А. А., Сулейманов Г. Э., Нуриев Я. А., Белецкая И. П., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2834.
200. *Tilley T. D., Andersen R. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, p. 985.
201. *Tilley T. D., Andersen R. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1772.
202. *Razuvaev G. A., Kalinina G. S., Fedorova E. A.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 190, p. 157.
203. *Schumann H., Cygon M.* Ibid., 1978, v. 144, p. C43.
204. *Razuvaev G. A., Bochkarev L. N., Kalinina G. S., Bochkarev M. N.* Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 24, p. L40.
205. *Бочкарев Л. Н., Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Разуваев Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2589.
206. *Bochkarev L. N., Bochkarev M. N., Radkov Yu. F., Kalinina G. S., Razuvaev G. A.* Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L261.
207. *Бочкарев Л. Н., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А.* Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1381.
208. *Бочкарев Л. Н., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А.* Там же, 1984, т. 54, с. 598.
209. *Slater J. L., DeVore T. C., Calder V.* Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1918.
210. *Slater J. L., DeVore T. C., Calder V.* Ibid., 1974, v. 13, p. 1808.
211. *Evans W. J., Wayda W. E., Hunter W. E., Atwood J. L.* Chem. Commun., 1981, p. 706.
212. *Nicholson B. K. J.* Organometal. Chem., 1984, v. 265, p. 153.
213. *Bagnall K. W., Tempest A. C., Takats J., Masino A. P.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 555.
214. *Bertho K., Mattausch H. J., Simon A. Z.* Naturforsch., 1980, B. 35b, S. 626.
215. *Warkentin E., Masse R., Simon A. Z.* anorg. allgem. Chem., 1982, B. 491, S. 323.
216. *Shen C.-C., Kung C.-Y., Chung C.-C., Ou Y.-C.* K'o Hsueh T'ung Pao, 1964, v. 4, p. 335; C. A., 1964, v. 61, p. 12091.
217. *Монаков Ю. Б.* Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1125.
218. *Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Толстиков Г. А., Кривоногов В. П., Нурмухаметов Ф. Н., Ковалев Н. Г., Тихомирова Г. А.* Авт. свид. СССР 730710 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 16, с. 89.

219. Yang J.-H., Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D. E. *Macromolecules*, 1982, v. 15, p. 230.
220. Throckmorton M. C. *Kautschuk Gummi Kunst.*, 1969, B. 22, S. 293.
221. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. *Sci. Sin.*, 1980, v. 23, p. 734; C. A., 1980, v. 93, 115054 h.
222. Watson P. L., Herskovitz T. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 1983, v. 212, p. 459; C. A., 1983, v. 98, 216047.
223. Shen Z., Yang M., Cai Y., Shi M. *Zhejiang Daxue Xuebao*, 1982, v. 1, p. 186; C. A., 1982, v. 97, 145325.
224. Watson P. L., Roe D. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 6471.
225. Evans W. J., Bloom I., Engerer S. C. *J. Catalysis*, 1983, v. 84, p. 468.
226. Imamura H., Tsuchiya S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 567.
227. Imamoto T., Mita T., Yokoyama M. *Ibid.*, 1984, p. 163.
228. Girard P., Namy J. L., Kagan H. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 2693.
229. Soupe J., Danon L., Namy J. L., Kagan H. B. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 250, p. 227.
230. Girard P., Kagan H. B. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4513.
231. Forsbarg J. H., Balasubramanian T. M., Spaziano V. T. *Chem. Commun.*, 1976, p. 1060.
232. Luche J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2226.
233. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Усов Ю. И., Вайстуб Т. Г., Медокс Л. С. *Коорд. химия*, 1982, т. 8, с. 1352.
234. Imamoto T., Hatanaka Y., Tawarayama Y., Yokoyama M. *Tetrahedron Letters*, 1981, v. 22, p. 4987.
235. Mohd S., Nassee A. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, v. 43, p. 3197.

Институт химии АН СССР, Горький